

文章编号: 1006-9941(2008)02-0153-03

TATBIW 与 TADBIW 的氢解反应特性

韩卫荣¹, 欧育湘², 张雪红¹, 黄兴², 牟微¹, 高岩磊¹

(1. 石家庄学院化工学院, 河北 石家庄 050035;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 研究了六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)的氢解不完全产物三乙酰基三苄基六氮杂异伍兹烷(TATBIW)对氢解产品四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)的二次氢解反应产生的影响。结果表明, TATBIW较TADBIW稳定性差, 在甲酸介质中易于破笼, 且易引起二次氢解催化剂中毒; 但当催化剂用量加大到1%时, 仍可得到TATBIW氢解完全的产物三乙酰基三甲酰基六氮杂异伍兹烷(TATFIW)。

关键词: 有机化学; 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW); 三乙酰基三苄基六氮杂异伍兹烷(TATBIW); 氢解; 催化剂

中图分类号: O642; TJ55

文献标识码: A

1 引言

合成高能量密度笼形硝胺类化合物六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)的主要工艺路线有^[1-6]: (1) 以四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)为硝化前体, 利用NOBF₄或N₂O₄实现亚硝解脱苄, 再用硝硫混酸对酰基进行硝解, 合成目标产物HNIW; (2) 对TADBIW进行二次氢解, 以完全脱苄的四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)或四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)等其它化合物为前体, 再经硝化制备HNIW。由此可见, 在HNIW的合成中, 六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)的氢解反应是整个工艺中最关键的一步, 相关工艺改进的文献报道较多^[7-9]。

由于HBIW的一次氢解反应是逐步进行的过程, 酰化不完全产物三乙酰基三苄基六氮杂异伍兹烷(TATBIW)的存在势必会对TADBIW的二次氢解反应产生一定的影响, 文献上关于这方面的报道非常少。本实验首先合成了TATBIW及TADBIW, 并对它们的氢解反应特性分别进行了研究。

2 试验部分

2.1 试剂及仪器

试剂: HBIW参照文献[10]的方法制备, TADBIW参照文献[7]的方法制备, 20% Pd(OH)₂/C催化剂为自制, 其它试剂均为市售化学纯。

仪器: 熔点采用XT-4A显微熔点仪测定, 温度计未经校正; IR(KBr)采用Shimadzu IR-408型仪测定。

2.2 实验方法

2.2.1 TATBIW的合成

将50 g HBIW、90 mL DMF、90 mL 乙酸酐、1.0 g Pd(OH)₂/C催化剂(20% Pd, 含水50%)加入到圆底烧瓶中, 封闭反应体系, 抽真空, 用氢气置换三次, 然后将体系与氢气连通, 开启机械搅拌, 反应温度维持在19~25℃。以将HBIW氢解完全所得产品TADBIW所消耗的理论吸氢量为基准, 当吸氢量达到理论量的70%时, 停止反应, 关闭氢源。过滤掉催化剂, 滤液用旋转蒸发器蒸干, 得到棕黑色固体。用无水乙醇洗涤固体产物, 直至溶液无色, 过滤即可得到白色固体产物TATBIW, 干燥后得粗品21.9 g, m. p. 164~165℃。MS(EI) m/z: 564(M⁺)。IR(KBr, cm⁻¹): 2922~2866(w)ν_{脂肪C-H}, 1649(s)ν_{C=O}, 1603(v)ν_{C=O}, 1495(w)ν_{芳环C=C}。

2.2.2 TATBIW和TADBIW的氢解反应

将二次氢解所用原料TATBIW或TADBIW、甲酸、20% Pd(OH)₂/C(以原料为基质, 催化剂量以Pd计)催化剂加入圆底烧瓶中, 封闭反应体系, 抽真空, 用氢气置换三次, 然后将体系与氢气连通, 开启磁力搅拌, 反应温度维持在40~45℃。当反应体系不再吸氢时, 结束反应, 过滤掉催化剂, 滤液用旋转蒸发器蒸干, 加入乙醇, 搅拌, 得到白色固体(表1数据均为三次试验结果平均值)。

3 结果与讨论

3.1 TATBIW与TADBIW的稳定性比较

TATBIW的稳定性可能会对TADBIW的氢解反应

表1 氢解反应实验结果
Table 1 The results of hydrogenolysis reaction

substrate	catalyst/%	product	IR (KBr)	MS(M+)	$T_{m.p.}/^{\circ}\text{C}$	yield/%
TADBIW	2	TADFIW	2980-2800(w) $\nu_{\text{aliphatic C-H}}$, 1690(s) $\nu_{\text{C=O}}$, 1670(v) $\nu_{\text{C=O}}$, 1505(w) $\nu_{\text{aromatic C=C}}$	392	298-301	90
TATBIW	2	TAMFDB	2922-2866 $\nu_{\text{aliphatic C-H}}$, 1695(s) $\nu_{\text{C=O}}$, 1660(v) $\nu_{\text{C=O}}$, 1505(w) $\nu_{\text{aromatic C=C}}$	502	318-319	52
TAMFDB	5	TATFIW	3105(s) $\nu_{\text{aliphatic C-H}}$, 1685(s) $\nu_{\text{C=O}}$	378	268-272	65
TATBIW	10	TATFIW	3105(s) $\nu_{\text{aliphatic C-H}}$, 1685(s) $\nu_{\text{C=O}}$	378	265-270	48

Note: TADFIW: tetracyldiformylhexaazaisowurtzitane; TAMFDB: triacetylmonotormyldibenzylhexaazaisowurtzitane; TATFIW: triacetyltriformylhexaazaisowurtzitane.

产生较大的影响,为此,首先对 TATBIW 和 TADBIW 在氢解介质中的稳定性进行研究。

取 5 g TATBIW (0.01 mol) 及 TADBIW (0.013 mol), 加入 20 mL 甲酸,在 60 °C 搅拌 0.5 h 后, TATBIW 即全部分解,而 TADBIW 只有极少量分解。如果将介质换做乙酸,在 60 °C 搅拌 2 h, TATBIW 有约 4% 左右破笼,而 TADBIW 几乎没有变化,也就是说,取代了乙酰基的笼形化合物的稳定性随着乙酰基取代数目的增加而增加。

3.2 TADBIW 及 TATBIW 的氢解反应特性比较

从表 1 数据可知,在对 TATBIW 进行氢解时,如果催化剂用量不够,反应会停止在某一阶段,得到的产品是 TAMFDB,而不是 TATFIW。这主要是由于 TATBIW 不稳定,部分原料在反应体系中破笼,导致催化剂中毒,反应停止在某一阶段。但如果将催化剂用量加大到 1%,仍可得到期望的产品 TATFIW,但其收率较低,只有 48% 左右,而以 TADBIW 为氢解前体时,催化剂用量只需 2%,最终产品 TADFIW 的收率就可高达 90%。由此可见,氢解原料的稳定性在一定程度上影响了最终产品的收率以及氢解催化剂的用量。

3.3 TATBIW 对 TADBIW 二次氢解反应的影响

为了进一步研究 HBIW 一次氢解不完全产物 TATBIW 对 TADBIW 氢解反应的影响,将 TATBIW 直接加入到 TADBIW 中,并对不同组成的原料进行了氢解反应实验,结果见表 2。催化剂加入量均为反应底物的 2%,原料加入量为 5 g,反应时间 21 h。

表 2 不同含量 TADBIW 氢解实验结果
Table 2 Results of hydrogenolysis reaction with different content of TATBIW

addition TATBIW/%	yield/%
0	92
5	91
10	90
15	85

氢解用原料 TADBIW 中 TATBIW 的含量为 4.43%。从表 2 可看出,随着氢解原料 TADBIW 中 TATBIW 含量的

增加,氢解产品的收率逐步下降,即 TATBIW 的不稳定性是导致产品收率降低的主要原因。

4 结论

(1) TATBIW 的稳定性较 TADBIW 差,易于在 TADBIW 的氢解反应介质中破笼,并会引起催化剂中毒,使反应停止在某一阶段,导致二次氢解产品收率的下降;但是,如果将氢解催化剂的用量加大到 1% 时,仍然可以得到氢解完全产物 TATFIW。

(2) 从 TADBIW 及 TATBIW 的氢解反应特性来看,为了进一步提高 TADBIW 的氢解质量、降低催化剂用量,应尽量使 HBIW 的一次氢解反应完全,以减少酰化不完全产物 TATBIW 的含量。

参考文献:

- [1] Sandeson A J, Kirstin Werner, Robert B Warde. Process for making 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.0.0]dodecane[P]. US 6391130B1, 2002.
- [2] Robert B Wardle, Logan, Jerald C, Hinshaw. Method for making new polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitramine oxidizers[P]. US 6147209, 2000.
- [3] 吕连营, 欧育湘, 王建龙, 等. 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷亚硝解脱苄反应[J]. 火炸药学报, 2003, 26(4): 41-43. Lü Lian-ying, OU Yu-xiang, WANG Jian-long, et al. Nitrosolysis-debenzylation to tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(4): 41-43.
- [4] 孙成辉, 曹克广, 方涛, 等. 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷氢解脱苄反应动力学研究[J]. 含能材料, 2004, 12(5): 287-290. SUN Cheng-hui, CAO Ke-guang, FANG Tao, et al. Kinetics of hydrogenolysis debenzylation of 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(5): 287-290.
- [5] 金韶华, 翟密橙, 刘进全, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的制备工艺及性能研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 165-167. JIN Shao-hua, ZHAI Mi-cheng, LIU Jin-quan, et al. Synthesis and Properties of HNIW[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 165-167.
- [6] 熊英杰, 陈树森, 金韶华, 等. 四乙酰基六氮杂异伍兹烷水解硝化反应研究[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 168-170. XIONG Ying-jie, CHEN Shu-zen, JIN Shao-hua, et al. Hydrolysis and

- nitration reaction of tetraacetylhexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 168 - 170.
- [7] Tamotsu Kodama Fuji, Masahiro Tojo Kurashiki, Masanori Ikeda Fuji. Hexaazaisowurtzitane derivative and method for product the same[P]. US 6472525 B1, 2002.
- [8] 陈联忠, 方涛. 六苄基六氮杂异伍兹烷氢解工艺的改进[J]. 火炸药学报, 2002, 29(4): 29 - 31.
CHEN Lian-zhong, FANG Tao. Energetic materials, investigation on hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 29(4): 29 - 31.
- [9] Nielsen A T, Nissan R A, Vanderah D J, et al. Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05.9.03.11]dodecanes from glyoxal and benzylamines[J]. *J Org Chem*, 1990, 55: 1459 - 1466.
- [10] Wardle R B, Edward L W. Hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05.9.03.11]dodecane[P]. US 5739325, 1998.

Hydrogenolysis of Triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane and Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane

HAN Wei-rong¹, OU Yu-xiang², ZHANG Xue-hong¹, HUANG Xing², MOU Wei¹, GAO Yan-lei¹

(1. Department of Chemistry, College of Shijiazhuang, Shijiazhuang 050035, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW) was the debenzylated compound of hydrogenolysis of hexabenzylhexaazaisowurtzitane (HBIW). Triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane (TATBIW) was the partial debenzylated compound of hydrogenolysis of HBIW. The influence of TATBIW on the hydrogenolysis of TADBIW were studied. Results show that TATBIW is less stable than TADBIW and easily decomposes in formic acid, and its by-products inhibit the hydrogenolysis of TADBIW. The amount of catalyst is increased to 1%, the final product triacetyltriformylhexaazaisowurtzitane (TATFIW) is obtained.

Key words: organic chemistry; tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW); triacetyltribenzylhexaazaisowurtzitane (TATBIW); hydrogenolysis; catalyst

(上接 152 页)

Crystal Quality and Properties of Spherical HMX

XU Rui-juan, KANG Bin, HUANG Hui, LI Jin-shan, JIANG Yan, HE Fang

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The crystal quality and properties of spherical HMX such as particle size distribution, morphology, particle defects, chemical purity, thermal properties and sensitivities were characterized by laser light scattering, optical microscopic, optical microscopic with matching refractive index, density gradient technique, differential scanning calorimetry (DSC) and sensitivity tests. Results show that the crystal quality of HMX particles is improved after being spherically disposed. Comparing with original HMX particles, spherical HMX particles become more round and more smooth, their internal and surface defects are reduced, the particle diaphaneity is better, the particle density distribution becomes narrow, thermal stability and rheology of explosive based on spherical HMX particles are improved.

Key words: physical chemistry; spherical HMX; crystal quality